

⑫ 公開特許公報(A) 平4-149206

⑬ Int. Cl.

C 08 F 2/48
B 01 F 17/52

識別記号

MDH

庁内整理番号

8215-4J
6345-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ミセル様ポリマー

⑯ 特 願 平2-274741

⑰ 出 願 平2(1990)10月13日

⑱ 発 明 者 原 昭 二 埼玉県志木市本町2-4-43
⑱ 発 明 者 土 橋 朗 東京都日野市新町3-5-1 日野新坂下住宅5-206
⑲ 出 願 人 原 昭 二 埼玉県志木市本町2-4-43
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 三雄

明 細 書

1. 発明の名称

ミセル様ポリマー

2. 特許請求の範囲

1. 単位化合物が

一般式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ (1)

(式中Rは末端にイオン性官能基又はポリヒドロキシ、ポリアルコキシル基等の親水性官能基を有し、且中間にアミド、カルボニル基、水酸基、チオール基及びヘテロ環の中から選ばれた官能基を含有する炭素数5~30の非置換アルケンを示す。)で表され、前記(1)式の単位化合物が複数個集合し、ミセルを形成して、このビニル体を重合して得られるミセル様ポリマー。

2. 前記イオン性官能基はカルボキシレート、スルホネート、ホスフェート、アンモニウム塩及びポリアルコキシル、ポリヒドロキシ基の中から選ばれた官能基であることを特徴とする請求項2に記載のミセル様ポリマー。

3. 発明の詳細な説明

イ. 産業上の利用分野

この発明はミセル様ポリマーに関する。

ロ. 従来の技術

界面活性剤は、一定の濃度(cmc)以上のとき、水のメディアでミセルを形成し、生成したミセルは脂溶性の溶質を捕捉、溶解する。しかし、cmc以下では、界面活性剤はミセルを形成せず、溶質のキャリアーとしては使えない。

又、ミセルの利用法の一つとしてドデシル硫酸ナトリウム等の界面活性剤のミセルを用いるミセル電気泳動(動電クロマトグラフィー)が知られている。特にキラルな機能団を導入した、光学活性な界面活性剤から生成するミセルによる「ミセル電気泳動」は、新しい直接光学分析法として注目されている。これらのミセルは、それぞれの界面活性剤のcmc以上の濃度に於てのみ安定であり、それ以下では分解する。従ってより広い界面活性剤の濃度範囲での研究、利用は不可能であった。

引用文献1) A. Dobashi, T. Ono, S. Hara, J. Yanagisawa

chi, Anal. Chem., 61, 1984 (1989); A. Dobashi, T. Ono, S. Wada, J. Yano, J. Chromatogr., 480, 413 (1989)

ハ、発明が解決しようとする問題点。

ミセルを構成する界面活性剤が、cmc以下の濃度においてもその機能を果たすためには、安定な構造体を合成することが必要である。そこでアルケンを含む界面活性剤分子を重合することにより、共有結合で結ばれた高分子構造体の製造を試みた。

ミセル様の高分子構造体を調製する試みは、界面活性剤として、ナトリウム-10-ウンデセノエート、10-ウンデセニルトリメチルアンモニウムブロミドを用い、これらから生成するミセルをコバルト60のγ線の照射して重合させる方法が知られている。¹⁾しかしコバルト60のγ線による重合には、特定のγ線の照射装置が必要であって、しかも第二の官能基、例えばアミド基、水酸基を含む界面活性剤に対してこの方法を適用し、高分子構造体を持たない。

引用文献2) E. D. Sprague, D. C. Duecker, C. E. Lar-

abee, Jr., J. Am. Chem. Soc., 103, 6797 (1981); L. Nardi, J. Chromatogr., 463, 81 (1989).

ニ、問題点を解決するための手段

本発明は、種々の官能基を有し、水をメディアとしてミセルを形成する親水性アルケンの製造及びこれを用いて形成されたミセルの水溶液に光を照射して重合し、水溶性をもった機能性ポリマーを製造する方法及びここに得られたミセル様の高分子構造体に関する。一定の濃度（臨界ミセル濃度、cmc）以上においてのみミセルを形成する通常の界面活性剤、例えば親水性アルキル誘導体等とは異なり、この高分子構造体は、その濃度の如何に不拘、水をメディアとしてミセル様の挙動、溶解性を示し、水メディアで多様な脂溶性の溶質をバインドする。溶質を選択的にバインドする官能基を選択、導入することにより、選択的に水メディアから溶質を捕捉、輸送することが可能となり、新しい分離、分析、輸送方法の開発に使用できる。

本発明者らは、溶質を選択的にバインドする機能性官能基を、親水性のモノマーに導入し、更に

この第二の官能基には何等の変化を与えず、効率的に重合させる方法を提案せんとするもので、単位化合物が



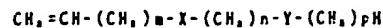
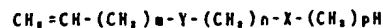
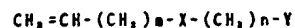
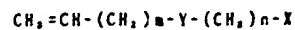
（式中Rは末端にイオン性官能基又はポリヒドロキシ、ポリアルコキシル基等の親水性官能基を有し、且中間にアミド、カルボニル基、水酸基、チオール基及びヘテロ環の中から選ばれた官能基を含有する炭素数5〜30の非置換アルケンを示す。）で表され、前記(1)式の単位化合物が複数個集合し、ミセルを形成し、このビニル体を重合して得られるミセル様ポリマー。

前記イオン性官能基はカルボキシレート、スルホネート、ホスフート、アンモニウム塩及びポリアルコキシル基、ポリヒドロキシの中から選ばれた官能基であることを特徴とする。

モノマーとしてアミド基を含むアルケニルカルボン酸ナトリウム、アミド基を含むアルケニルアンモニウム塩を用い、種々の方法を適用してビニル重合を試み、ミセル溶液に短波長の紫外線（例

えば低圧水銀ランプ）を照射する方法により、好収率でビニルポリマーを得ることに成功した。

溶質に対してバインドする機能を、動電クロマトグラフィーによって比較したところ、このポリマーを添加したシステムと、対応するモノマーのミセルを添加したシステムは、略同等の識別機能を持つことが確認され、両者の添加による分離挙動は等しく、新たに合成した高分子構造体は、ミセルと同様の結合様式を有することも確認された。即ち、この構造体は、炭素鎖を核として、これに第二の官能基を含む炭素鎖が放射状に延び、外側に親水性の官能基が配置され、水に対してミセルと同様の態様で溶解する構造体と考えられる。これを一般式にて示せば、



等の重合体と考えられる。

式中Xはイオン性官能基、ポリヒドロキシ、ポ

リアルコキシル基等の非イオン性の親水性官能基、
Yはアミド、カルボキシル基、水酸基、チオール基
及びヘテロ環の中から選ばれた官能基を示し、 m
及び n は $m > 1$ 、 $n > 1$ 、 $m + n = 5 \sim 30$ を満た
す数である。

ホ. 実施例

ポリマーの合成方法

アミド基を第二の官能基、カルボキシル基及び
アンモニウム基を含む長鎖アルケニル誘導体の合
成と、これをモノマーとして用いるビニル重合法、
重合によりえられる高分子誘導体の精製法につい
て以下に例示する。

アミド基を第二の官能基として導入する方法とし
て、 ω 位に二重結合を持つ塩化アルケノイルをア
ミノアルカン酸と反応させてアシルアミノアルカ
ン酸とし、その水酸化ナトリウム塩を、アニオン
型の界面活性剤に誘導することが出来る。この界
面活性剤は、水中で種水的に集合してミセルを形
成し、ミセルのコア内に集中する ω 位の二重結合
を光重合することによって、親水性のポリマーを

合成する。

又、こうしたアニオン型の界面活性剤の重合と
共に、カチオン型の界面活性剤の重合を行った。
N-末端を保護したアミノアルカン酸の活性エス
テル（例えばN-ヒドロキシコハク酸イミドエス
テル等）を ω -ブromoアルキルアミンと反応させ、
生成するアミド誘導体を脱保護してアミノ誘導体
に導き、塩化アルケノイルと反応させる。この生
成物をトリアルキルアミンと反応させ、第四級ア
ンモニウム型の界面活性剤を得る。これを上記の
界面活性剤と同様に水中で光重合することにより
ポリマーを合成する。

実施例 1

光学活性なアニオン型ミセル様の高分子の合成。

a) N-(10-ウンデセノイル)-L-バリン(1)

L-バリン(3.49 g)と炭酸水素ナトリウム(2.76
g)を水267mlに溶かし、これに10-ウンデノイセ
ル-N-ヒドロキシコハク酸イミドエステル(9.23 g;
mp 56-57°C)²をテトラヒドロフラン(THF)267mlに
溶かして加え、室温にて24時間攪拌する。反応溶

液を1N稀塩酸でpH 2とした後、有機溶媒を減圧下
に留去する。水相から目的物を酢酸エチルで抽出
し、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒
を減圧下に留去する。残渣を濃縮し、ヘキサン-
酢酸エチルから再結晶、目的物6.37 g (収率87.4%;
mp 96°C)を得る。¹H-NMRにより目的物の生成を確認
した。

b) N-(10-ウンデセノイル)-L-バリン-

ナトリウム塩(2)(第1図示)

(1)(6.1 g)をメタノール15mlに溶かし、水浴
で冷却しながら水酸化ナトリウム(0.82 g)をメタ
ノール25mlに溶かして加える。溶媒を留去後、
残渣を乾燥し、この残渣をソックスレー抽出器を
用いてアトセンで洗浄する。減圧乾燥後、4.17 g
の目的物を得る。

c) (2)のポリマー(3)

(2)(3.06 g)を0.3Mの塩化ナトリウム100mlに
溶かし、0.45 μ mの水溶液に紫外線を、こゝでは
低圧水銀ランプ(120V)で23時間照射する。反応
溶液を排除限界3500を持つセロファン膜を用いて

透析し、低分子量物質を除去する。残液を凍結乾
燥し、目的物2.78 gを得る。¹H-及び¹³C-NMRを用
い、重合によってビニル水素及びビニル炭素が消
失したことを確認した。プルランを標準物質とす
るゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)から、生成
物の平均分子量は約13500を与えた。

実施例 2

光学活性ポリマー(3)による光学分割

実施例 2は光学活性ポリマー(3)を用いて、4
種の4-ニトロベンゾイルアミノ酸イソプロピル
エステル(アミノ酸はアラニン、バリン、ロイシ
ン、フェニルアラニン)のラセミ体の混合物を分
離したものである。

ポリマー(3)の153mgを0.02N塩化カリウム水溶
液10mlに溶かして泳動溶液とする。分離用キャ
ピラリーには、内径50 μ m、長さ70cm(有効長50cm)
のジメチルポリシロキサンをコーティングしたフ
ューズドシリカ管(DB-1; J&W Scientific)を用いる。
検出は、ガスクロ工業Model 502U紫外・可視検出
器を使用し、オンカラム法により行った。試料は

メタノールに溶かし、隔壁膜により注入し、定電流(20mA)の条件下、室温(25°C)にて測定した。

第3図は光学活性ポリマー3を用いる「ミセル電気泳動」による4-ニトロベンゾイルアミノ酸イソプロピルエステルのラセミ体の分離を示す図であり、ピーク2、3はアラニン誘導体、ピーク4、5はバリン誘導体、ピーク6、7はロイシン誘導体、ピーク8、9はフェニルアラニン誘導体を示す。何れの誘導体にも於てもD対掌体がL体に先行して溶出することが示されている。

実施例3

カチオン型ミセル様高分子(4)の合成

a)ベンジルオキシカルボニル(2)-L-バリン-3-プロモプロピルアミド(5)

2-L-バリン-N-ヒドロキシコハク酸イミドエステル(34.45g)¹、3-プロモプロピルアミン臭化水素(26.06g)及び炭酸水素ナトリウム(18.33g)に、クロロホルム300mlと水100mlを加え、一昼夜激烈に攪拌する。クロロホルム層を水、次いで5%塩酸水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水

し、溶媒を減圧下に留去する。残渣をヘキサノール・酢酸エチルから再結晶し、目的物34.43g(収率93.8%;mp167-168)を得る。¹H-NMRにより目的物の生成を確認した。

b)N-(10-ウンデセノイル)-L-バリン-3-

プロモプロピルアミド(6)

8.0gの化合物(5)のを25%臭化水素/酢酸溶液15mlに溶かし、室温で2時間放置する。反応溶液の無水エーテル100mlを加え、水冷した後、デカンテーションにより洗浄する。油状の残渣を減圧下に乾燥した後、クロロホルム200mlに溶かし、炭酸水素ナトリウム(3.6g)を加えて、室温で激烈に攪拌する。塩化10-ウンデセノイル4.63mlと水100mlとを20分かけて滴下し、1時間後、クロロホルム層を水、次いで5%塩酸水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水、溶媒を減圧下に留去する。残渣をエーテル・アセトンから再結晶し、目的物5.24g(収率52%;mp119-121°C)を得る。¹H-NMRにより目的物の生成を確認した。

c)3-(N-10-ウンデセノイル-L-バリンアミノ)

プロピルトリメチルアンモニウムブロミド(7)

(第2図示)

15.36gの化合物(6)にトリメチルアミン/2-プロパノール溶液(0.654mol/ml):181.56mlを加え、再び加熱攪拌し、生成する粉末を濾過する。この粉末を酢酸エチル-2-プロパノールから再結晶し、目的物10.51g(収率80%;mp148-150°C)を得る。¹H-NMRにより目的物の生成を確認した。

d)ポリマー(4)

上記のポリマー(3)と同様に合成する。光照射16時間後、¹H-及び¹³C-NMRを用い、重合によってビニル基及びビニル炭素が消失したことを確認した。プルランを標準物質とするGPCから、生成物の平均分子量は約7600を与えた。

これらの実験例のほか、極性基としてカルボキシレート、スルホネート、ホスフェート、アンモニウム等のイオン性又はポリヒドロキシ、ポリアルコキシル基等を含み、炭素鎖5乃至30をもつω-アルケノエート、ω-アルケニルスルホネート、ω-アルケニルホスフェート等のイオン性アルケ

ン誘導体、ポリエチレングリコール、ω-アルケニルエーテル、ω-アルケニル・グリコシド等のイオン性アルケン誘導体から、水中でミセルを形成させ、紫外線照射により、高収率で高分子構造体を得ることが出来る。

又、上記の構造に、アミド、カルボニル基、水酸基、チオール基、イミダゾール等のヘテロ環、その他の官能基、置換基を、第二の官能基Yとして加えたものから、水中でミセルを形成させ、紫外線照射により、高収率で高分子構造体を得ることが出来る。

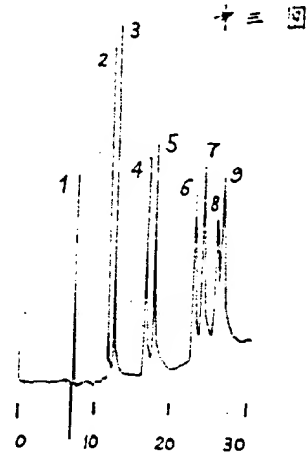
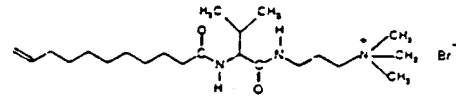
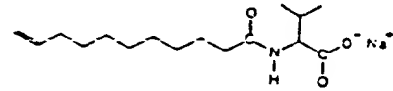
へ.発明の効果

この発明により、次の効果を得ることが出来る。

ここに得られた高分子構造体は、通常の界面活性剤とは異なり、その濃度に関わらずこれを水に溶解することによって直ちにミセル様の溶液を得ることが出来る。例えばその添加により、動電クロマトグラフィーを用いて新しい溶質の分離システムが開拓された。

4.図面の簡単な説明

第1図はN-(10-ウンデセンイル)-L-バリン-ナトリウム塩の構造図、第2図はN-(N-10-ウンデセンイル-L-バリンアミノ)プロピルトリメチルアンモニウムブロミドの構造図、第3図は光学活性ポリマー3を用いる「ミセル電気泳動」によるL-ニトロベンゾイルアミノ酸イソプロピルエステルのラセミ体の分割を示すグラフ図である。



特許出願人 原 昭 二
代理人 井理士 高 橋 三 雄

1. Name of the Invention
MICELLE-LIKE POLYMERS

2. Scope of the Patent Application

1. A micelle-like polymer whose unit compound is represented as

General Formula: $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{R}\dots\dots\dots(1)$

(In this formula, R indicates a non-substitutable alkene of 5-30 carbons which contains, at the end, ionic functional groups or hydrophilic functional groups such as polyhydroxy and polyalkoxyl group, and which contains, in the middle, functional groups selected from amid, carbonyl group, hydroxyl group, thiol group, and hetero ring.) and that is obtained by polymerizing the vinyl body which is a micelle formed by aggregating a multiple number of unit compounds of the Formula (1) above.

2. A micelle-like polymer which is stated in the Application Article #2 whose ionic functional group above is characterized by the fact that the functional group is selected from carboxylate, sulfonate, phosphate, ammonium salt, polyalkoxyl, and polyhydroxy group.

3. Detailed Explanation of the Invention

A. The Realm of the Industrial Use

This invention deals with the micelle-like polymer.

B. The Conventional Technique

Interfacial active agents form micelles in water media above a certain concentration (cmc), and these micelles capture and dissolve fat-soluble solute. Nevertheless, below the cmc, interfacial active agents do not form micelles and cannot be used as a solute carrier.

Also, as one of the usages of these micelles, the micelle cataphoresis (electrokinetic chromatography) is known which uses micelles of such interfacial active agents as dodecyl sodium sulfate. In particular, "micelle cataphoresis" by the micelle formed by optically-active interfacial active agents which utilizes chiral functional group, is noted as a new direct optical resolution method.¹ These micelles are stable only at the concentration above the cmc of each interfacial active agent, but resolve at the concentration below. Therefore, it was impossible to study and to use these micelles on wider ranges of the concentration of the interfacial active agents.

C. Problems that This Invention Tries to Solve

It is necessary to synthesize a stable structure in order for the interfacial active agent constituting the micelle to maintain its form even at the concentration below the cmc. Thus, it was attempted to produce a giant molecule structure bound by covalent binding, by polymerization of interfacial active agent molecules containing alkene.

As an attempt to prepare micelle-like giant molecule structures, a method is known to use sodium-10 undecenoate and 10-undecenyl trimethyl ammonium promid as the interfacial active agent, and to polymerize micelles formed in these agents by irradiating them to the gamma radiation

¹ Reference; A. Dobashi, T. Ono, S. Hara, J. Yamaguchi, Anal. chem, 61, 1984 (1989); A. Dobashi, T. Ono, S. Hara, J. Yamaguchi, J. Chromatogr., 480, 413 (1989)

of cobalt 60.² However, a certain irradiating device of gamma radiation is necessary for polymerization by gamma radiation of cobalt 60, and, furthermore, there has been no case yet to obtain a giant molecule structure by applying this method to interfacial active agents which contain the second functional group, such as amid group and hydroxyl group.

D. Means to Solve the Problems

This invention deals with a method to produce hydrophilic alkene which contains various functional groups and forms a micelle using water as media, and to produce a water soluble functional polymer by polymerization by projecting light on the micelle aqueous solution formed by this product, and with the resulting micelle-like giant molecule structure. Unlike normal interfacial active agents which form micelles only above a certain concentration (Critical Micelle Concentration, cmc) such as a hydrophilic alkyl derivative, this giant molecule structure shows the behavior and solubility of the micelle-like product with water as media regardless of its concentration, and it binds various oil soluble solute in water media. By selecting and introducing a functional group which selectively binds solute, selective capture and transport of solute from water media become possible and it can be used for the development of new methods for separation, analysis, and transportation.

The inventors are proposing the method that introduces a functionality functional group which selectively binds to solute into a hydrophilic monomer, and furthermore, that efficiently polymerizes without altering this second functional group, and a micelle-like polymer whose unit compound is represented as

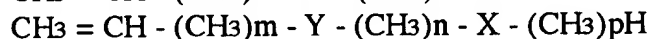
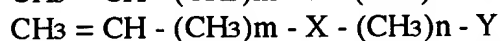
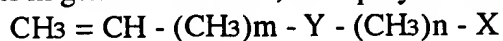
General Formula: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R} \dots \dots (1)$

(In this formula, R indicates a non-substitutable alkene of 5-30 carbons which contains, at the end, ionic functional groups or hydrophilic functional groups such as polyhydroxy and polyalkoxyl group, and which contains, in the middle, functional groups selected from amid, carbonyl group, hydroxyl group, thiol group, and hetero ring.) and that is obtained by polymerizing the vinyl body which is a micelle formed by aggregating a multiple number of unit compounds of the Formula (1) above.

The ionic functional group above is characterized by the fact that the functional group is selected from carboxylate, sulfonate, phosphate, ammonium salt, polyalkoxyl, and polyhydroxy group.

We attempted a vinyl polymerization by applying various methods using sodium carboxylate with amid group or alkenil ammonium salt with amid group as a monomer, and succeeded to obtain a high yield of vinyl polymer by irradiating a short wave length ultraviolet (such as a low pressure mercury lamp) onto the micelle solution.

Upon comparing the function that binds to solute by electro chromatography, it was confirmed that a system to which this polymer was added and the other system to which a micelle of the corresponding monomer was added have roughly the same discriminating function, and it was also confirmed that separation behaviors were same after adding each of these materials and that a newly synthesized giant molecule structure has the same coupling form as the micelle. In other words, this structure is considered to have a carbon chain as a core to which carbon chains with the second functional group are attached in a radiating fashion, to have hydrophilic functional group arranged outside, and to dissolve in water in the same manner as the micelle does. If we express this in general formulae, such polymers as,



² Reference; E. D. Sprague, D. C. Duecker, C. E. Larrabee, Jr, J. An. Chem.Soc. 103, 6797 (1981); L.Nardi, J. Chromatogr., 463, 81 (1989).

$\text{CH}_3 = \text{CH} - (\text{CH}_3)_m - \text{X} - (\text{CH}_3)_n - \text{Y} - (\text{CH}_3)_p\text{H}$
are considered.

In these formulae, X represents an ionic functional group or a non-ionic hydrophilic functional group such as polyhydroxy, polyalkoxyl, and Y represents a functional group selected from amid, carbonyl group, hydroxyl group, thiol group, and hetero ring, and m and n are numbers which satisfy $m > 1$, $n > 1$, and $m + n = 5 \sim 30$.

E. Examples

A Synthesis Method of Polymers

The following illustrates a synthesis of a long-ring alkenyl derivative which contains a carboxyl group and an ammonium group, and an amid group as a second functional group, a method of vinyl polymerization by using it as a monomer, and a method of refining a giant molecule structure obtained by this polymerization.

As a method of introducing amid group as the second functional group, it is possible to form acyl amino alkene acid by reacting alkenoyl chloride with a double bond at ω -level to amino alkane acid, and to derive that sodium hydroxide salt into an anion-type interfacial active agent. This interfacial active agent forms micelles by aggregating hydrophilically in water and synthesizes a hydrophilic polymer by light polymerization of the double bond at ω -level concentrating on the micelle core.

We also carried out a polymerization of a cation-type interfacial active agent along with the polymerization of an anion-type interfacial active agent. We react an active ester of amino alkane acid whose N-terminal is protected (such as N-hydroxy amber acid imido ester) to a ω -level promoalkylamin, deprotect the resulting amino derivative and derive an amid derivative, and react that with alkenoyl chloride. Then we react this product to a trialkyl amine, and produce a fourth-class-ammonium-type interfacial active agent. We then synthesize a polymer by light polymerization in water, in the same method as the interfacial active agent which is explained above.

Example 1

The synthesis of an optically active anion-type micelle-like giant molecule.

a) N-(10-undecenoyl)-L-valine (1)

Dissolve L-valine (3.49g) and sodium hydrogen carbonate (2.76g) into 267ml water, add 10-undecenoyl-N-hydroxy amber acid imido ester (9.23g; mp 56-57C)³ which is dissolved in 267ml of tetrahydrofuran (THF), and stir it for twenty-four hours at the room temperature. After setting the reacted solution into pH2 with 1% dilute hydrochloric acid, leave the organic solvent under decompression. Extract the specified substance from the aquatic phase by ethyl acetate, dehydrate the organic phase by sulfuric anhydride sodium, and leave the solvent under decompression. Filtrate the residue, recrystallize from hexane ethyl acetate, and obtain 6.37g of the specified substance (yield 87.4%; mp 96c).

b) N-(10-undecenoyl)-L-valine-sodium salt (2) (illustrated in Figure 1)

Dissolve (1) (6.1g) in 15ml of methanol, dissolve sodium hydroxide (0.82g) in 25ml of methanol and add it with cooling them down in ice. After leaving the solvent, desiccate the residue, and clean this residue with atcen using Soxhlet extractor. After decompression and desiccation, obtain 4.17g of the specified substance.

c) Polymer of (2) (3)

Dissolve (2) (3.06g) in 100ml of 0.3M sodium chloride, irradiate the aqueous solution of .45 μ a to ultraviolet light using a low pressure mercury lamp (120V) for twenty-three hours. Dialyze the

³ We confirmed the formation of the specified substance by H-NMR.

reacted solution using a cellophane film which has an elimination limit of 500, and eliminate low molecular weight substance. Obtain the specified substance of 2.78g by freeze-drying the remnant solution. We confirmed that the vinyl hydrogen and the vinyl carbon dissipated upon polymerization using H and C-NMR, and gave approximately 13500 of the average molecular weight for the product by the gel penetration chromatography (GPC) using purine as the standard substance.

Example 2

The Optical Resolution by an Optically Active Polymer (3).

The Example 2 is the one which isolated the raceme mixture of four kinds of 4-nitrobenzoil amino acid isopropyl ester (these amino acids are alanine, valine, leucine, and phenylalanine), using an optically active polymer (3).

Dissolve 153mg of polymer (3) in 10ml aqueous solution of 0.02N potassium chloride to be used as migration solution. As an isolation capillary, use a fused silica tube (DB-1; J&W Scientific) coated with dimethyl polysiloxane which has 50 μ m of inside diameter and 70 cm of length (50 cm of effective length).

For detection, we used Gas-Chro Industries Model 502U ultraviolet/visible detector and the On-Column method. We dissolved the sample in methanol, injected it by dropping it, and measured at the room temperature (26C) under the condition of a constant electric current (20 mA).

Figure 3 illustrates the resolution of racemic structure of 4-nitrobenzoil amino acid isopropyl ester by a micelle electro-phoresis using an optically active polymer (3). Peaks 2 and 3 indicate alanine derivatives, peaks 4 and 5 valine derivatives, peaks 6 and 7 leucine derivatives, and peaks 8 and 9 phenylalanine derivatives. It is shown that D antipode elutes ahead of L antipode in any derivative.

Example 3

A Synthesis of a Cation-Type Micelle-Like Giant Molecule (4).

a) Benziloxycarbonyl (z)-L-valine-3-promopropyl amid (5)

Add 300ml of chloroform and 100ml of water to z-L-valine-N-hydroxy amber acid imido ester (34.45g)⁴, 3-promopropyl amine hydrogen bromide (26.06g), and sodium hydrogen carbonate (18.33g), strongly stir them for a day. Clean chloroform layer with water, then with 5% of hydrochloric acid aqueous solution, dehydrate it by sodium sulfuric anhydride, and leave the solvent under decompression. Recrystallize the residue from hexanol ethyl acetate and obtain 34.43g of the specified substance (yield 93.8%; mp 167-168).

b) N-(10-undecenoyl)-L-valine-3-promopropyl amid (6)

Dissolve 8.0g of the compound (5) in 15ml of 25% hydrogen bromide/acetic acid solution and leave them at the room temperature for two hours. Add 100ml of ethyl anhydride as reaction solution, cool them with ice, and clean it with decantation. After drying the oily residue under decompression, dissolve it in 200ml of chloroform, add sodium hydrogen carbonate (3.6g), and strongly stir that at the room temperature. Drip 4.63ml of 10-undecenoyl chloride and 100ml of water for twenty minutes, and one hour later, clean the chloroform layer with water, then with 5% hydrochloric acid aqueous solution, dehydrate it with sodium sulfate anhydride, and leave the solvent under decompression. Recrystallize the residue from ethyl-acetone and obtain 5.24g of the specified substance (yield 52%; mp 119-121C). We confirmed the formation of the specified substance by H-NMR.

c) 3-(N-10-undecenoyl-L-valine amino) propyltrimethyl ammonium promid (7)

⁴ We confirmed the formation of the specified substance by H-NMR.

Add 181.56ml of trimethylamine / 2-propanol solution (0.654 m mol/l) to 15.96g of the compound (6), re-heat up and reflux them, and filtrate the compound powder. Recrystallize this powder from ethyl acetate-2-propanol and obtain 10.51g of the specified substance (yield 80%; mp 148-150C). We confirmed the formation of the specified substance by H-NMR.

d) Polymer (4)

Composite in the same manner as the above mentioned polymer (3). Using H- and C-NMR, we confirmed that the vinyl hydrogen and the vinyl carbon dissipated by the polymerization after the irradiation of light for sixteen hours. We gave roughly 7600 of average molecular weight for the product from the GPC using purine as the standard material.

Other than these examples, we can obtain the giant molecule structure at a high yield by an ultraviolet irradiation after the formation of a micelle in water from such ionic alkene derivatives as ω -alkenoate, ω -alkenylsulfonate, and ω -alkenyl phosphate, which have a carbon value between 5 and 30 and contain as a polar group such ions as carboxylate, sulfate, phosphate, and ammonium, etc., or polyhydroxy, polyalkoxyl group, and ionic alkene derivatives such as polyethylene glycol, ω -alkenyl ethyl, ω -alkenyl, glycoside, etc.

We can also obtain the giant molecule structure at a high yield by an ultraviolet irradiation after the formation of a micelle in water from adding amid, carbonyl group, hydroxyl group, thiol group and such hetero rings as imidazole, and other functional groups and substitute groups as a second functional group (Y) to the structure stated above.

F. The Effect of the Invention.

The effects of this invention are as follows.

The giant molecule structure obtained by this invention is different from standard interfacial active agents in that we can immediately obtain the micelle-like solution by dissolving that in water regardless of the concentration, and by that addition, for example, the new solute isolation system was developed using the electro chromatography.

4. The Brief Explanation of the Figures.

Figure 1 is the structure of a N-(10-undecenoyl)-L-valine-sodium salt, Figure 2 is the structure of a 3-(N-10-undecenoyl-L-valil amino) propyltrimethyl ammonium promid, and Figure 3 is a graph indicating the resolution of racemic structure of a 4-nitrobenzoil amino acid isopropyl ester by "micelle electro phoresis" which uses an optically active polymer 3.

The patent applicant

Shoji Hara

The agent-lawyer

Mitsuo Takahashi

Figure 1

Figure 2

Figure 3